

648.43608X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Shigeru SHIRAYONE, et aL

Serial No.:

Filed: March 4, 2004

Title: METHOD FOR PROCESSING PLASMA PROCESSING APPARATUS

Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 3, 2004

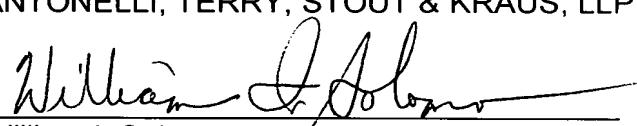
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2003-345974 filed October 3, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/nac
Attachment
(703) 312-6600

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月 3日
Date of Application:

出願番号 特願2003-345974
Application Number:

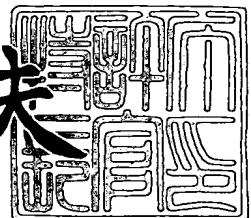
[ST. 10/C] : [JP 2003-345974]

出願人 株式会社日立ハイテクノロジーズ
Applicant(s):

2004年 2月 13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康未



出証番号 出証特2004-3009389

【書類名】 特許願
【整理番号】 160300087
【提出日】 平成15年10月 3日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C23F 4/00
 H01L 21/302

【発明者】
【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井 794 番地 株式会社 日立製作所 笠戸事業所内
【氏名】 白米 茂

【発明者】
【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井 794 番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 設計・製造統括本部 笠戸事業所内
【氏名】 小野 哲郎

【発明者】
【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内
【氏名】 板橋 直志

【発明者】
【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井 794 番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 設計・製造統括本部 笠戸事業所内
【氏名】 吉開 元彦

【発明者】
【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井 794 番地 日立笠戸エンジニアリング 株式会社内
【氏名】 阿部 敬浩

【発明者】
【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井 794 番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 設計・製造統括本部 笠戸事業所内
【氏名】 下村 隆浩

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県土浦市神立町 502 番地 株式会社 日立製作所 機械研究所内
【氏名】 橋内 浩之

【特許出願人】
【識別番号】 501387839
【氏名又は名称】 株式会社 日立ハイテクノロジーズ

【代理人】
【識別番号】 110000062
【氏名又は名称】 特許業務法人 第一国際特許事務所
【代表者】 沼形 義彰

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-366789
【出願日】 平成14年12月18日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 145426
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0211197

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

処理室内部にプラズマを発生させるプラズマ発生手段と、被処理材に高周波電力を印加する高周波電力印加手段と、真空排気装置が接続され、内部を減圧可能な処理室と、前記処理室内へのガス供給装置とからなるプラズマ処理装置の処理方法において、被処理材搭載電極上にSiウェハを搭載し、臭化水素ガスと塩素ガスを処理室内に導入してプラズマを発生させて、処理室内部に付着したアルミニウム系堆積物を除去することを特徴とするプラズマ処理装置の処理方法。

【請求項2】

請求項1記載のプラズマ処理装置の処理方法において、被処理材搭載電極上に搭載したSiウェハに、高周波電力を印加して処理室内に付着したアルミニウム系堆積物を除去することを特徴とするプラズマ処理装置の処理方法。

【請求項3】

真空容器内にプラズマを発生させるとともに前記真空容器内に設けられた試料台に配置された試料を処理するプラズマ処理方法において、ウエハ処理毎、あるいは複数ウエハ処理の後または前後に、フッ素以外のハロゲンガス、およびフッ素と反応して気相の反応生成物をつくる元素を含むプラズマを発生させる期間を設けたことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項4】

真空容器内にプラズマを発生させるとともに前記真空容器内に設けられた試料台に配置された試料を処理するプラズマ処理方法において、ウエハ処理毎、あるいは複数ウエハ処理の後または前後に、フッ素以外のハロゲンガスとSi元素を含むプラズマを発生させる期間を設けたことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項5】

請求項3または請求項4に記載のプラズマ処理方法において、真空容器を構成する材料の一部はAlあるいはAlの安定化合物を含み、かつ、ウエハをプラズマ処理するガスにフッ素を含むガスを用いることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項6】

請求項3ないし請求項5のいずれか1項に記載のプラズマ処理方法において、フッ素以外のハロゲンガスはCl原子とBr原子のどちらかひとつあるいは両方を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項7】

請求項6に記載のプラズマ処理方法において、フッ素以外のハロゲンガスにCl原子とBr原子のどちらかひとつあるいは両方を含ませる手段は、Cl₂、HCl、HBr、BCl₃、ClF₃のいずれかあるいは複数個を含むガスのプラズマを発生させることであるプラズマ処理方法。

【請求項8】

請求項3ないし請求項7のいずれか1項に記載のプラズマ処理方法において、Si原子を供給する方法は、ハロゲンプラズマ放電中に試料台にSiウェハを、特にパターンのついていないSiウェハを載せておきかつSiウェハに試料台を介して高周波電力を印加することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項9】

請求項8に記載のプラズマ処理方法において、Siウェハに試料台を介して印加する高周波電力は周波数400kHz相当でSiウェハ単位面積(1cm²)あたり0.028W以上、好ましくは0.11W以上であることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項10】

請求項3ないし請求項9のいずれか1項に記載のプラズマ処理方法において、真空容器内壁のプラズマが接触する部分に占めるアース面積の割合が40%以上であることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項11】

請求項4に記載のプラズマ処理方法において、
Si原子を供給する方法は真空容器を構成する材料の一部にSiを含ませることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項12】

請求項4に記載のプラズマ処理方法において、
Si原子を供給する方法はSiCl₄ガスを供給することであるプラズマ処理方法。

【請求項13】

請求項3に記載のプラズマ処理方法において、
Fと気相の反応生成物をつくる元素を供給する手段は、フッ素以外のハロゲンと同時にN₂、CO、CO₂、H₂、SO₂を供給することであるプラズマ処理方法。

【請求項14】

請求項3ないし請求項13のいずれか1項に記載のプラズマ処理方法において、
フッ素以外のハロゲンガスのプラズマを発生させる期間の前にSF₆を含むプラズマを発生させる期間を設けたことを特徴とするプラズマ処理方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】プラズマ処理装置の処理方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム系反応生成物を生じるプラズマ処理装置の処理方法に係り、特に半導体基板等の被処理基板を、プラズマを用いてエッチング処理を行うのに好適なプラズマ処理装置の処理方法に関する。

【0002】

さらに、本発明は、プラズマ処理方法に係り、特にプラズマを用いて半導体ウェハ等の試料をエッチング処理あるいは試料に膜を堆積させるプラズマ処理装置において、真空容器を清掃する方法にかかる。

【背景技術】

【0003】

本発明は、半導体素子の製造に用いられているプラズマを利用したプラズマ処理装置に適用する。ここではE C R (電子サイクロトロン共鳴) 方式と呼ばれるプラズマ処理装置を例に、従来技術を説明する。この方式では、外部より磁場を印加した真空容器中でマイクロ波帯からU H F 帯の電磁波によりプラズマを発生する。磁場により電子はサイクロトロン運動し、この周波数と電磁波の周波数を共鳴させることで効率良くプラズマを発生できる。この装置でウェハをエッチングする場合にはプラズマとなるガスには塩素やフッ素などのハロゲンガスが用いられる。また、ウェハに入射するイオンを加速するために、ウェハには高周波電圧が印加される。この構成で半導体素子製造に必要な、ウェハに垂直なエッチングができる。以後、ウェハに印加する電力をバイアス電力と呼ぶ。また、ウェハ上に膜の堆積を行う場合はS i H 4 などの原料ガスを用いてウェハ上に多結晶S i 膜を堆積できる。

【0004】

この装置では、ある程度の処理時間がたつと容器内に原料ガスや反応生成物の堆積が生じる。堆積物が生じるとプラズマの状態が変化して、エッチング特性が経時変化したり、あるいは堆積物が剥がれてウェハ上に落ちて異物となり歩留まり低下の原因となる。したがって、ある期間経過すると真空容器内壁の清掃が必要となる。

【0005】

半導体製造プロセスでは、一般にプラズマを用いたドライエッチングが行われている。ドライエッチングを行うためのプラズマ処理装置は、種々の方式の装置が使用されている。

【0006】

一般に、プラズマ処理装置は、真空容器と、これに接続されたガス供給系、処理室内圧力を所定の値に保持する排気系、基板を搭載する電極、真空容器内にプラズマを発生させるためのアンテナ、真空容器内へ処理ガスを均等に供給するためのシャワープレートなどから構成されている。前記アンテナに高周波電力が供給されることによりシャワープレートから処理室内に供給された処理ガスが解離してプラズマが発生し、さらに基板搭載電極上に設置された基板のエッチングが進行する。

【0007】

このようなプラズマエッチング処理装置では、基板のエッチングにより発生した反応生成物の一部が、排気されずに処理室内壁などに付着するため、その反応生成物が剥れてパーティクルとなったり、内壁の状態が変化することによるプラズマ密度・組成の変動、さらにはエッチング性能の変化などを引き起こすという問題がある。

【0008】

処理室内壁へ付着した反応生成物を除去する方法として、プラズマを用いたドライクリーニングがある。これは、例えば処理室内壁に付着したのがシリコン系の反応生成物ならば、フッ素系のガス（例えば六フッ化硫黄）を用いてプラズマを生成することにより、処理室内壁に付着したシリコン系反応生成物がプラズマにより生成したフッ素と反応してフ

ッ化ケイ素となり、処理室内壁から除去され、処理室外へ排気される。このような反応生成物除去をウェハ間、あるいはロット間など適当な時間間隔で実施することにより、処理室内壁を反応生成物が付着していない状況に保つことができる。

【0009】

アルミニウム系反応生成物などを除去する方法として、一般にアルミニウムのエッティングで使用される塩素ガスを用いたプラズマでドライクリーニングすることが考えられる。しかしながら、アルミニウム系反応生成物などは、その一部がフッ化アルミニウム (AlF) になっていることがあり、塩素ガスプラズマによるドライクリーニングではアルミニウム系反応生成物 (AlF) などを除去することができない。

【0010】

すなわち、アルミニウム系の反応生成物あるいは処理室内の部材からスパッタされたアルミニウムが処理室内壁に付着した場合、塩素ガスを用いてプラズマを発生させる従来のドライクリーニングによって、プラズマ処理装置の処理室内を洗浄しても AlF を除去することができないので、処理室を大気開放してからアルコールなどを用いて処理室内壁を清掃する必要があった。この清掃方法は、処理室を大気開放した後、アルコールによって清掃し、その後処理室を真空排気するといった時間が必要になるという問題を有している。さらに、アルミニウム系反応生成物などは処理室内壁に徐々に堆積するので、清掃処理前にその反応生成物などが剥れてパーティクルとなって製品を汚染したり、内壁の状態が変化することによるプラズマ密度・組成の変動、さらにはエッティング性能の変化などを引き起こし、製品の画一性を保持できなくなるという問題がある（例えば、特許文献1参照）。

【0011】

真空容器を清掃する公知技術としては、例えば、Al を含む堆積物を BC₁₃ と Cl₂ あるいは BC₁₃ と HC₁ のプラズマを用いて除去する方法が提案されている（例えば、特許文献2、および特許文献3参照）。また、Al を含む堆積物を H₂O、Cl₂、O₂ のプラズマを順に用いて除去する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。他にも Si を含む堆積物は SF₆ や CF₄ などの F を含むプラズマで除去する方法が知られている。

【0012】

さらに、プラズマ処理時にフッ素を含むガスを用いると、蒸気圧が低く安定な化合物であるフッ化アルミニウムが形成されて、除去しにくいことが知られている。フッ化アルミニウムの除去方法としては、以下の手法が知られている。Cl₂ ガスを用いて AlF₃ を AlCl₃ に分解する方法が提案されている（例えば、特許文献5参照）。また、H₂O と Cl₂ にて AlF₃ を分解除去する方法が提案されている（例えば、特許文献6参照）。また、酸素によりフッ化アルミニウムを除去する方法が提案されている（例えば、特許文献7参照）。また、酸素を含まない、塩素あるいはフッ素のプラズマでクリーニングすることで、フッ化アルミニウムの生成が抑えられることが提案されている（例えば、特許文献8参照）。

【0013】

これらのプラズマクリーニング方法は、真空容器を大気に戻すことがないので、短時間で清掃が済むことが利点である。また、例えば、ウェハを数千枚処理した後は真空を大気に戻して内部を水や酸などを用いて湿式に清掃する。

【0014】

近年、半導体素子の多様化に伴い、ウェハの材料あるいはプラズマプロセスで用いるガスも多様化してきた。すると従来のプラズマを用いた清掃では除去しにくい堆積物の問題がさらに顕著になる。真空容器の材料としてアルミニウム (Al) / アルマイトなど Al を含む材料を用いて、塩素系ガスとフッ素系ガスを混合あるいは切り替えて用いると、フッ素が Al あるいはアルミナと反応してフッ化アルミニウム (AlF₃) が生じる。フッ化アルミニウムは蒸気圧が低くプラズマクリーニングでは除去が困難であるが、プロセスの複雑化に伴い今まで以上にフッ化アルミニウムの堆積が深刻な問題となっている。スル

一プラット向上のためにさらに効率良いクリーニング方法が必要となっている。

【0015】

前述の公知技術によってもある程度のクリーニング速度は得られるが、特許文献5に記載のC₁₂ガスを用いるだけの技術ではクリーニング速度が小さい、特許文献6に提案されている技術ではH₂OによりAlF₃を加水分解するが、これは液相では反応速度が大きいが、気相では反応速度が小さく、やはりクリーニング速度が十分でない、という問題を有している。

【特許文献1】特開平6-306648号公報

【特許文献2】特開平11-186226号公報

【特許文献3】特開2000-12515号公報

【特許文献4】特開平9-171999号公報

【特許文献5】特開平7-130706号公報

【特許文献6】特許文献特開2001-308068号公報

【特許文献7】特開2003-197605号公報

【特許文献8】特開平9-186143号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

そこで本発明は、処理室内部に付着したアルミニウム系反応生成物や処理室の部材からスパッタされたアルミニウムなどを、処理室を大気開放することなく、真空中でドライクリーニングして除去する処理方法を提供することを目的とする。

【0017】

さらに、本発明は、プラズマ処理装置において、効率良くフッ化アルミニウムを除去するクリーニング方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記課題を解決するために、本発明は、塩素ガスと臭化水素ガスの混合ガスを用いたプラズマを採用し、また基板搭載電極にシリコンウェハを搭載し、さらにこのシリコンウェハに高周波電力を印加してドライクリーニングを実施することにより、処理室内壁に付着したアルミニウム系反応生成物や処理室の部材からスパッタされたアルミニウムを、揮発性の成分として除去することが可能になる。

【0019】

上記目的を達成するために、本発明は、SiなどのFと反応して気体になる物質を供給すると同時に塩素あるいはBrなどのフッ素以外のハロゲンガスプラズマを発生させる。この方法によりフッ化アルミニウムを分解除去できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施例を図により説明する。

【実施例1】

【0021】

本発明の第1の実施例を、図1に示すプラズマエッチング処理装置を用いて説明する。図1は、本発明にかかる処理方法が適用されるプラズマエッチング処理装置の構成の概要を示す説明図である。第1の実施例にかかるプラズマエッチング装置の処理室1は、処理室側壁2、石英製のシャワープレート3、基板搭載電極4、排気系7、アンテナ10などを有して構成される。さらにプラズマエッチング処理装置は、石英板5、真空計6、高周波電源8、マッチング回路9、誘電体11、アンテナカバー12、コイル13, 14, 15、ヨーク16、高周波電源19、マッチング回路19、ヒータ20、Oリング21, 22を有して構成される。基板搭載電極4上には、シリコンウェハなどの被処理基板17が載置固定される。

【0022】

図示を省略したガス供給系からシャワープレート3と石英板5の間にOリング21によって形成された空間内供給された処理ガスは、シャワープレート3に設けられた多数の穴を通って処理室1に供給される。

【0023】

処理室内の圧力は真空計6で計測され、所定の圧力になるように図示を省略した圧力制御手段を有する排気系7で排気される。

【0024】

処理室1内にプラズマを発生させるための高周波電力は、高周波電源8からマッチング回路9を介してアンテナ10に供給される。アンテナ10の周囲には、電磁波の導波路を構成する誘電体11およびアンテナカバー12が設けられている。また、処理室1の外周部には、処理室1内部に磁場を生成するためのコイル13、14、15が設けられ、このコイルによって形成された磁場が外部に漏れないようにヨーク16が設けてある。

【0025】

さらに、基板搭載電極4上にある被処理基板17にバイアス電圧を印加するため高周波電源18が、マッチング回路19を介して接続されている。

【0026】

処理室側壁2の大気側には処理室側壁を加熱するためのヒータ20が設けられている。シャワープレート3の下面端部と処理室側壁上端部間にOリング21が、シャワープレート3の上面端部と石英板5の下面端部間にOリング22が介在している。

【0027】

このような構成を有するプラズマエッティング処理装置において、被処理物をエッティング処理する場合を説明する。処理ガスとして、例えばAr (100ml/min)、CF₄ (50ml/min)をシャワープレート3を通して処理室1内に導入し、真空計6が1 (Pa)を示すように排気系7で圧力を制御しながら処理室1内を排気する。

【0028】

アンテナ10に接続されている高周波電源8として450 (MHz)の高周波が発生可能な電源を使用し、400 (W)の高周波電力をアンテナ10に供給し、またコイル13～15を用いて処理室内に0.016 (T)の等磁場面を形成すると、この等磁場面上で電子サイクロトロン共鳴が起こり、処理室1内にプラズマが効率よく発生する。

【0029】

被処理基板17としてSiウェハを用いた場合、処理室1内に発生したプラズマによって被処理基板17はエッティングされる。このとき基板搭載電極4に接続されている高周波電源18は400kHzで、100 (W)の高周波電力を被処理基板17に印加している。

【0030】

この場合、処理室1を構成している材料にアルミニウム系の材料がある場合、このアルミニウム系材料が処理ガスとして使用したArによってスパッタされ、処理室1内の例えば石英製のシャワープレート3に付着する。この付着したアルミニウム系堆積物は、処理ガスとして使用したCF₄により、その一部がフッ素化されてフッ化アルミニウム (AlF) になる。

【0031】

処理室1内に付着したアルミニウム、あるいはフッ化アルミニウムなどの堆積物は、パーティクルやプラズマ変動の要因となる。特にシャワープレートが被処理基板と対向して設けられている場合、パーティクルあるいはプラズマ変動に対する影響は顕著である。また、シャワープレートに反応生成物が付着すると、シャワープレートから吹き出すガスの流れに乗って、剥れた反応生成物がウェハに到達してパーティクルとなる。このためこれら処理室1内に付着したフッ化アルミニウムなどの堆積物を除去することが必要である。

【0032】

堆積物を除去する処理方法として、既述のように処理室1内を大気開放して、その表面に付着した堆積物をアルコールなどで除去する方法がある。しかし、この方法を採用する

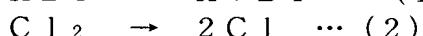
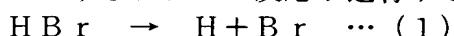
と、処理室1の大気開放、堆積物の除去、さらに処理室1の真空排気と多くの時間がかかるため、効率的ではない。また、人手で作業するため、作業員による堆積物除去の違いなどが発生する可能性がある。

【0033】

そこで、本発明による処理方法は、被処理基板17としてSiウェハを用いて、これを基板搭載電極4に搭載する。さらに処理ガスとして、臭化水素(HBr)ガス(100m³/min)および塩素(Cl₂)ガス(100m³/min)をシャワープレート3を通して処理室1内に導入し、真空計6が1.0(Pa)を示すように排気系7で圧力を制御しながら処理室1内を排気する。高周波電源8から450(MHz)、500(W)の高周波電力をアンテナ10に供給、コイル13~15を適当な値に設定して、処理室1内部にプラズマを発生させる。

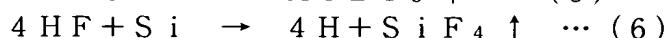
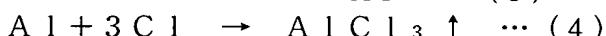
【0034】

すると、被処理基板17であるSiはエッチングされると同時に、処理室1内部では次のようなプラズマ反応が進行する。



【0035】

処理室内部に付着したフッ化アルミニウム(AlF)上では上記プラズマとの間で次のような反応が進行する。



【0036】

このような反応により、処理室内に付着したフッ化アルミニウムなどのアルミニウム系堆積物が揮発性の物質(HF, AlCl₃, AlBr₃, SiF₄)となって処理室1から排気されるので、アルミニウム系堆積物を除去することが可能になる。

【実施例2】

【0037】

請求項2に記載された本発明の第2の実施例を、図1および図2を用いて説明する。実施例1で示したように、被処理基板17としてSiウェハを、処理ガスとしてHBrとCl₂ガスを採用することにより、処理室1内のアルミニウム系堆積物を除去できる。しかし、基板搭載電極4上の被処理基板17であるSiウェハに、高周波電源18を用いて400(kHz)の高周波電力を印加すると、被処理基板17に印加する高周波電力が大きくなるにつれて、アルミニウム系堆積物の除去速度が大きくなる。

【0038】

図2は、水晶振動式膜厚計を用いて、フッ化アルミニウムの除去速度を測定した結果を示す図であり、バイアスが0(W)の場合は第一の実施例の場合を示し、30, 45, 60(W)は第二の実施例の場合を示している。この図から明らかなように、バイアスをかけなかったときのフッ化アルミニウムの除去速度は1nm/minであるのに対し、30(W)バイアスでは2.6nm/min、450(W)バイアスでは3.9nm/min、60(W)バイアスでは4.7nm/minの除去速度となり、極めて顕著な効果を奏すことができる。

【0039】

一般に、被処理基板17に高周波電圧を印加すると、高周波電圧の正電圧側の変動に応じてプラズマ電位が変動する。一方、設置された処理室側壁(実効的なアース部分)の前面にはプラズマに応じてイオンシースが形成される。このイオンシース中の電界により、イオンが加速され、処理室側壁に衝突することによるイオンアシスト効果により、アルミニウム系堆積物の除去速度が増加する。

【0040】

被処理基板17に印可される高周波電圧が増加するほど、プラズマ電位の変動が大きくなり、イオンアシスト効果が増加する。

【0041】

したがって、装置で使用可能な限りSiウェハに印加する高周波電力を大きくすることにより、処理室内のアルミニウム系堆積物除去速度が高くなり、効果的なドライクリーニングが可能になる。

【0042】

ちなみに、ドライクリーニングガスとして、臭化水素(HBr)ガス単体、または塩素(Cl₂)ガス単体を用いて処理したところ、AlFを効率的に除去することはできなかった。

【0043】

以上の説明では、Ar/CF₄を用いたドライエッティング装置について述べたが、他のガス系と被処理材の組合せでも同様の作用効果がある。また、上記の説明では、クリーニングガスとしてHBr+Cl₂の混合ガスを用いたが、他の還元作用を有するガス、Alをエッティングするガス(例えば、BCl₃)およびこれを含む混合ガスを用いても同様の作用効果を達成することができる。

【0044】

以上の説明では、UHF-ECR方式を使用したドライエッティング装置を例に説明したが、他の放電(容量結合放電、誘導結合放電、マグネットロン放電、表面波励起放電、TCP放電等)を利用したドライエッティング装置においても同様の作用効果を達成することができる。さらに、本発明は、プラズマドライエッティング装置ばかりでなく、その他のプラズマ処理装置、例えばプラズマCVD装置、アッシング装置、表面改質装置に適用することによって同様の作用効果を達成することができる。

【0045】

さらに、例えば石英のようにシリコンを含む材料が処理室内に存在する場合、シリコンウェハを処理室内に搭載しない場合でも、同様の効果を奏すことができる。

【0046】

以上説明した本発明によれば、プラズマ処理室内を大気にさらすことなく堆積したアルミニウム系堆積物を除去することが可能になる。これは処理室内洗浄に要する時間を大幅に短縮することが可能となるばかりでなく、処理室内部のアルミニウム系堆積物量を一定量以下に保つことが可能になるため、プラズマ及びプロセス性能を一定に保つことができる、パーティクル量を一定量以下に抑制することができる効果がある。また、一定の処理条件で堆積物を除去することが可能であるため、作業員の違いによる除去量や除去場所の違いがなくなるという長所もある。

【実施例3】

【0047】

次に、本発明の第3の実施例を図3を用いて説明する。図3はプラズマエッティング装置の全体構成図で、電子サイクロトロン共鳴(ECR)を利用した装置の例である。UHF電源101から整合器102と導波路103、アンテナ105を介して450MHzの電磁波が真空容器109に導入される。真空容器の材質は金属あるいは内面に絶縁膜コーティングした金属であり、電磁波導入部は石英の導入窓110となっている。真空容器109中にはガスが導入され、UHF帯の電磁波でプラズマ108が生成される。電磁石104の磁場強度は電磁波の周波数と共に鳴を起こすように設定されており、450MHzでは磁場強度は約0.016Tである。この磁場強度でプラズマ中の電子サイクロトロン運動が電磁波の周波数と共に鳴るために、効率よく電磁波のエネルギーがプラズマに供給され、高密度のプラズマができる。

【0048】

ウェハ106は、試料台107の上に設置される。ウェハに入射するイオンを加速するために、rf帯の電磁波を発生するバイアス電源112が試料台107に接続されている。バイアス電源112の周波数に特に制限はないが、ここでは周波数400kHzを用い

ている。バイアス電源112に対するアースとしてA1上に高周波電磁波を透過する程度の厚さのアルマイトが形成されたアース部材111が試料台107の周囲に設置されている。また、真空容器の側壁一部には石英内筒114が設置されている。

【0049】

このような構成を有するプラズマエッティング処理装置において、被処理物をエッティング処理する場合を説明する。処理ガスとして、例えばAr (100ml/min) とCF₄ (50ml/min) を真空容器109内に導入し、圧力が1 (Pa) を示すように真空容器109内を排気する。

【0050】

アンテナ105に接続されているUHF電源101として450 (MHz) の高周波が発生可能な電源を使用し、400 (W) の高周波電力をアンテナ105に供給し、また電磁石104を用いて処理室内に0.016 (T) の等磁場面を形成すると、この等磁場面上で電子サイクロトロン共鳴が起こり、真空容器109内にプラズマが効率よく発生する。

【0051】

ウェハ106として直径200mmのSiウェハを用いた場合、真空容器109内に発生したプラズマによってウェハ106はエッティングされる。このとき試料台107に接続されているバイアス電源112は400kHzで、100 (W) の高周波電力をウェハに印加している。

【0052】

真空容器109を構成している材料にアルミニウム系の材料がある場合、このアルミニウム系材料が処理ガスとして使用したArによってスパッタされ、真空容器109内の例えば石英製部品に付着する。この付着したアルミニウム系堆積物は、処理ガスとして使用したCF₄により、その一部がフッ素化されてフッ化アルミニウム (AlF) になる。

【0053】

真空容器109内に付着したアルミニウム、あるいはフッ化アルミニウムなどの堆積物は、パーティクルやプラズマ変動の要因となる。特にガス導入に石英板に噴出孔を開けたシャワープレートをウェハと対向して用いると、パーティクルあるいはプラズマ変動に対する影響は顕著である。また、シャワープレートに反応生成物が付着すると、シャワープレートから吹き出すガスの流れに乗って、剥れた反応生成物がウェハに到達してパーティクルとなる。このためこれら真空容器109内に付着したフッ化アルミニウムなどの堆積物を除去することが必要である。

【0054】

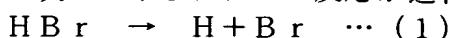
堆積物を除去する処理方法として、既述のように真空容器109内を大気開放して、その表面に付着した堆積物をアルコールなどで除去する方法がある。しかし、この方法を採用すると、真空容器109の大気開放、堆積物の除去、さらに真空容器109の真空排気と多くの時間がかかるため、効率的ではない。また、人手で作業するため、作業員による堆積物除去の違いなどが発生する可能性がある。

【0055】

そこで、本発明による処理方法は、ウェハ106としてSiウェハを用いて、これを料台107に搭載する。さらに処理ガスとして、臭化水素 (HBr) ガス (100ml/min) および塩素 (Cl₂) ガス (100ml/min) を真空容器109内に導入し、圧力が1.0 (Pa) を示すように排気系7で圧力を制御しながら真空容器109内を排気する。UHF電源101から450 (MHz)、500 (W) の高周波電力をアンテナ105に供給、電磁石104を適当な値に設定して、真空容器109内部にプラズマを発生させる。

【0056】

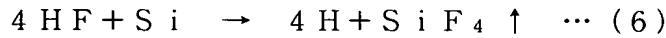
すると、ウェハ106であるSiはエッティングされると同時に、真空容器109内部では次のようなプラズマ反応が進行する。





【0057】

処理室内部に付着したフッ化アルミニウム (AlF) 上では上記プラズマとの間で次のような反応が進行する。



【0058】

このような反応により、真空容器内に付着したフッ化アルミニウムなどのアルミニウム系堆積物が揮発性の物質 (HF, AlCl₃, AlBr₃, SiF₄) となって真空容器 109 から排気されるので、アルミニウム系堆積物を除去することが可能になる。

【0059】

次に、ウェハに高周波電力を印加した場合を説明する。先に示したように、ウェハ 106 として Si ウェハを、処理ガスとして HBr と Cl₂ ガスを採用することにより、真空容器 109 内のアルミニウム系堆積物を除去できる。さらに、試料台 107 上のウェハ 106 である Si ウェハに、バイアス電源 112 を用いて 400 (kHz) の高周波電力を印加すると、ウェハ 106 に印加する高周波電力が大きくなるにつれて、アルミニウム系堆積物の除去速度が大きくなる。

【0060】

図 4 は、水晶振動式膜厚計を用いて、フッ化アルミニウムの除去速度を測定した結果を示す図である。この図から明らかなように、バイアスをかけなかったときのフッ化アルミニウムの除去速度は 1 nm/min であるのに対し、30 (W) バイアスでは 2.6 nm/min、450 (W) バイアスでは 3.9 nm/min、60 (W) バイアスでは 4.7 nm/min の除去速度となり、極めて顕著な効果を奏することができる。

【0061】

一般に、ウェハ 106 に高周波電圧を印加すると、高周波電圧の正電圧側の変動に応じてプラズマ電位が変動する。一方、設置された処理室側壁（実効的なアース部分）の前面にはプラズマに応じてイオンシースが形成される。このイオンシース中の電界により、イオンが加速され、処理室側壁に衝突することによるイオンアシスト効果により、アルミニウム系堆積物の除去速度が増加する。

【0062】

ウェハ 106 に印可される高周波電圧が増加するほど、プラズマ電位の変動が大きくなり、イオンアシスト効果が増加する。したがって、装置で使用可能な限り Si ウェハに印加する高周波電力を大きくすることにより、処理室内のアルミニウム系堆積物除去速度が高くなり、効果的なドライクリーニングが可能になると推定する。

【実施例 4】

【0063】

次に、本発明により詳細に条件を変えた場合を述べる。ここでは、フッ化アルミニウムの真空容器 109 内へ堆積の度合いを直接測定するために、以下の試験を行った。Si ウェハ（直径 300 mm）13 枚を CF₄ + Cl₂ 放電で連続エッチングして、導入窓 110 上に堆積物を生じさせる。その後、各種プラズマを発生させて堆積物 113 の除去を試みた後に、導入窓上の堆積物中のフッ化アルミニウムを蛍光 X 線分析法により定量分析した。結果を表 1 に示す。

【表1】

クリーニング条件と導入窓に堆積したAl量の関係

プラズマガス種	試料台上の ウェハ種類	バイアス電力 (W)	単位ウェハ面積当 りバイアス電力 (W/cm ²)	相対フッ化 アルミ量 (%)
クリーニング無し				100
S F ₆	Si	20W	0.028	100
C l ₂	SiO ₂	20W	0.028	100
C l ₂	Si	0W	0.028	90
C l ₂	Si	20W	0.028	50
C l ₂	Si	40W	0.056	17
C l ₂	Si	80W	0.11	7
H Br + C l ₂ (1:1)	Si	80W	0.11	1

【0064】

表1ではウェハ13枚処理後のフッ化アルミニウム堆積量を100として、相対値でフッ化アルミニウムの残留量すなわちのクリーニング効果を表している。クリーニングは360S間行った。表1から、S F₆ではフッ化アルミニウムはクリーニングできないことがわかる。また塩素を用いても試料台にSiO₂ウェハ（表面をSiO₂で被ったSiウェハ）を設置しているとクリーニングできない。また試料台にSiウェハ（表面にパタンなど何もついていないウェハ）を設置してもウェハにバイアス電力を印加しないとクリーニング効果は小さい。Siウェハを設置してバイアス電力を20W印加するとフッ化アルミニウムは半減してクリーニングされていることがわかる。Siにバイアスを印加してクリーニング効果が大きくなる理由は、先に述べた壁のスパッタ効果のほかに以下がある。Siウェハのエッティング速度はバイアス0Wではほとんど削れないが20Wでは約30nm/分になる。すなわち、バイアスの印加によりSiの供給量が増加して、クリーニングの効果も大きくなる。さらにC l₂にH Brを添加するとクリーニング効果が大きくなつた。

【0065】

Siを供給するとフッ化アルミニウムが除去できる理由は、先に述べたようにフッ化アルミニウム(A1F_x)からSiがFを引き抜きSiF_xの形で気化し、残ったAlがC lあるいはBrと反応してAlClやAlBrの形で気化するためである。H Brを混合するとなぜクリーニング効果が上がるかは明確ではないが、Hが上記反応を助ける効果があると推定できる。

【0066】

以上のように、Siを供給しながらC lあるいはBrを含むプラズマを発生させることにより、従来では除去が困難であったフッ化アルミニウムを高速で除去できる。

【0067】

Siを供給するためにバイアス電力を高くしすぎるとアースの削れ速度も速くなってしまうという問題が生じる。通常クリーニングはSiの除去を目的としているので、従来技術ではクリーニング中はSiウェハを試料台に設置しないかもしくは設置してもSiの放出とアース削れを抑えるためにバイアスを印加しない。この問題点を以下のように回避した。まず、必要最小限のSi放出量を求めた。実験によりダミーウェハに印加するバイアスは300mmウェハで20W(0.028W/cm²)から80W(0.11W/cm²)で十分なクリーニング効果を得られることを発見した。バイアス電力をこの値範囲に設定することで、必要以上のアース削れを抑え、かつ過剰なSiを供給することなくフッ化アルミニウムを除去できる。Siウェハの面積が異なる場合には単位面積当たりのバイア

ス電力を合わせる。

【0068】

エッティング中のA1堆積量はフッ素ガス圧力（フッ素原子の数）やバイアス電力で異なるために、クリーニング中に必要なSiは上記バイアス電力（80W）では不足する場合もある。この点を回避するためにアース面積の拡大を行った。アース111は真空容器109の内壁でプラズマ108に接してかつバイアスの高周波電力が通過できるインピーダンスを持つ導体を意味する。プラズマは通常試料台107と導入窓110の間で発生する。アース面積拡大は石英内筒114を調整して行った。その結果アース面積をプラズマ接触面積の40%以上にすることで、クリーニング時のバイアス電力を80W以上に設定しても、アース削れ量を問題無いレベルに抑えることができた。石英内筒はアルミニウムやアルマイトに微量に含まれるFeなどの重金属汚染の拡散を防ぐ目的で入っている。したがって、石英内筒の縮小は重金属汚染拡大の問題があるが、アルマイト中の重金属量を0.1%以下に抑えることで、この問題を回避した。また図3に示す装置ではアースとしてアルミニウム表面にアルマイト加工した材料を用いている。アルマイトの厚さはバイアス電力周波数が400kHzの場合には200μm以下にする必要がある。周波数がf（kHz）の場合厚さは0.5f（μm）以下にする必要がある。またアルマイト以外の物質で金属をコーティングする場合は上記アルマイト容量のインピーダンスに相当する厚さ以下にする必要がある。

【0069】

また、アース削れを抑える方法として、クリーニングの最初にブレークスルーと呼ばれるバイアス電力が高い（たとえば80W以上）期間を5~20秒程度設けて、その後バイアス電力を80W以下に落としてもよい。ブレークスルーはダミーウェハの表面にできる自然酸化膜層など低バイアス電力では取れにくい表面層を取り除いて、その後バイアス電力が低くてもSi表面をエッティングして、Siを供給できるようにする働きがある。また、クリーニングガスに酸素を2~10%程度混合してアースを酸化させながらクリーニングしても良い。

【0070】

以上述べたクリーニング方法はフッ化アルミニウムを取ることを目的としているが、エッティングガスとしてたとえばCF₄のような、炭素を含むガスを使用していると炭素を含む堆積物も同時に生じる。この場合にはフッ化アルミニウムをクリーニングする前に炭素をクリーニングするとフッ化アルミニウムのクリーニング速度が上がる。炭素をクリーニングするにはSF₆あるいはSF₆と酸素の混合ガスを用いるのが有効である。このガス系を用いるとCSあるいはCOの化合物で炭素が除去される。

【実施例5】

【0071】

次に、A1と反応するハロゲンガスの詳細を述べる。Cl₂単体あるいはHBr単体でも使えるが、Cl₂中のHBrの混合比は30%~80%が最もフッ化アルミニウムの除去効果が大きかった。また圧力は表2に示すように2Pa以上で効果が大きくなる。

【表2】

クリーニング条件と導入窓に堆積したA1量の関係

プラズマガス種	試料台上の ウェハ種類	バイアス電力 (W)	圧力 (Pa)	相対フッ化アルミ 量 (%)
クリーニング無し				100
Cl ₂	Si	20W	0.4	78
Cl ₂	Si	20W	2.0	50
Cl ₂	Si	20W	6.0	22

【0072】

また、ウェハからSiを供給する場合はクリーニングしたい場所とウェハとの距離を近づけるとクリーニング効率が上がる。図3に示す装置では主に導入窓110にフッ化アルミニウムが堆積するので、導入窓とSiウェハの距離を近づける。実験では表3のように両者の距離を135mm以下にすると良いことがわかった。

【表3】

クリーニング条件と導入窓に堆積したAl量の関係

プラズマガス種	試料台上の ウェハ種類	バイアス電力 (W)	ウェハと窓 間の距離 (mm)	相対フッ化アルミ 量 (%)
クリーニング無し				100
Cl ₂	Si	20W	155	65
Cl ₂	Si	20W	135	50
Cl ₂	Si	20W	115	33
Cl ₂	Si	20W	105	26

【実施例6】

【0073】

Siを供給する別方法を述べる。まずSiCl₄などのガスを用いてSiを供給しても良い。図5には真空容器一部にSiを含む材質を用いた例を示す。SiあるいはSiCl₄製のリング201を用いてSiを供給する。この装置でクリーニング時にCl₂あるいはHBrの放電を行うことでフッ化アルミニウムを除去できる。

【実施例7】

【0074】

図6は、誘導結合型のプラズマ処理装置の全体構成図である。この装置では13.56MHzの高周波電源301から整合機302とループ状アンテナ303と導入窓305を介して、真空容器309に電磁波が供給される。アンテナはシールド304で被われている。ループ状アンテナ303からの誘導結合により真空容器309にプラズマ310が発生する。試料台307には12MHzのバイアス電力が印加され、ウェハ306が処理される。この装置では真空容器309がアルミニウム表面をアルマイト加工した材料でできており、アースの役目を果たす。もちろん内壁をAl/アルマイトの内筒で被ってもかまわない。この装置でもフッ素ガスを用いてウェハをエッチングすると、処理枚数の増加に伴いAlとFが主成分の堆積物309が生じる。この堆積物も実施例2と同じ方法で除去できるが、バイアス電力の周波数が異なると同じSiウェハのエッチング速度を得るために必要な電力が異なる。バイアス周波数12MHzでは電力300W以上1200W以下でアース削れを抑えてかつSiをウェハから供給することで、導入窓309に堆積したフッ化アルミニウムを除去できた。プラズマの発生には高周波電源301の出力1kWで塩素2Paの放電を行った。

【0075】

バイアスの周波数が異なった場合に、等価なSiエッチング速度を得るために必要な電力は、次の経験式から求めることができる。バイアス周波数400kHzにおける電力をP(W)とすると、バイアス周波数f(kHz)にて、400kHzで得られるSiエッチング速度と等しいSiエッチング速度を得るために必要な電力P_f(W)はP_f(0.0116f+0.538)でも留る。この式は周波数400kHzから15MHzの範囲で用いることができる。

【実施例8】

【0076】

このクリーニングでは、フッ化アルミニウムのAlをアルミ塩化物(AlCl_x)、ア

ルミ臭化物 ($AlBr_x$) の形で気化すると同時に、残ったFも安定な化合物として気化することが特徴である。Si以外で、この条件を満たす物質の例を述べる。

【0077】

Cl_2 と N_2 の混合ガスを用いると $AlCl_x$ と NF_3 の形でフッ化アルミニウムを除去できる。GeウェハからGeを供給しながら塩素でクリーニングすると $AlCl_x$ と GeF_4 の形でフッ化アルミニウムを除去できる。 Cl_2 と SO_2 の混合ガスを用いると $AlCl_x$ と SF_6 の形でフッ化アルミニウムを除去できる。 Cl_2 と CO_2 を用いると $AlCl_x$ と CF_4 の形でフッ化アルミニウムを除去できる。 Cl_2 と H_2 あるいは HCl を用いると $AlCl_x$ と HF の形でフッ化アルミニウムを除去できる。

【0078】

本発明によれば、真空装置の内部を大気に曝すことなく内壁に堆積したフッ化アルミニウムを除去、清掃できるので、堆積物の異物に起因する素子作成の歩留まりを向上できる。また、真空を大気開放しておこなう清掃の周期を延ばして装置の稼働率を向上できる。

【0079】

以上のように、本発明は、処理室内部にプラズマを発生させるプラズマ発生手段と、被処理材に高周波電力を印加する高周波電力印加手段と、真空排気装置が接続され、内部を減圧可能な処理室と、前記処理室へのガス供給装置とからなるプラズマ処理装置の処理方法において、被処理材搭載電極上にSiウェハを搭載し、臭化水素(HBr)ガスと塩素(Cl_2)ガスを処理室内に導入してプラズマを発生させて、処理室内部に付着したアルミニウム系堆積物を除去する。さらに、本発明は、上記プラズマ処理装置の処理方法において、被処理材搭載電極上に搭載したSiウェハに、高周波電力を印加して処理室内に付着したアルミニウム系堆積物を除去する。

【0080】

本発明は、真空容器内にプラズマを発生させるとともに前記真空容器内に設けられた試料台に配置された試料を処理するプラズマ処理方法において、ウェハ処理毎、あるいは複数ウェハ処理の後または前後に、フッ素以外のハロゲンガス、およびフッ素と反応して気相の反応生成物をつくる元素を含むプラズマを発生させる期間を設けた。

【0081】

本発明は、真空容器内にプラズマを発生させるとともに前記真空容器内に設けられた試料台に配置された試料を処理するプラズマ処理方法において、ウェハ処理毎、あるいは複数ウェハ処理の後または前後に、フッ素以外のハロゲンガスとSi元素を含むプラズマを発生させる期間を設けた。また、本発明は、上記プラズマ処理方法において、真空容器を構成する材料の一部はAlあるいはAlの安定化合物を含み、かつ、ウェハをプラズマ処理するガスにフッ素を含むガスを用いる。さらに、本発明は、上記プラズマ処理方法において、フッ素以外のハロゲンガスはCl原子とBr原子のどちらかひとつあるいは両方を含み、 Cl_2 、 HCl 、 HBr 、 BCl_3 、 ClF_3 のいずれかあるいは複数個を含んでCl原子とBr原子のどちらかひとつあるいは両方を含ませる。

【0082】

本発明は、上記プラズマ処理方法において、Si原子を供給する方法は、ハロゲンプラズマ放電中に試料台にSiウェハを、特にパタンのついていないSiウェハを載せておきかつSiウェハに試料台を介して高周波電力を印加することによってなされる。さらに、Siウェハに試料台を介して印加する高周波電力は、周波数400kHz相当でSiウェハ単位面積(1cm^2)あたり0.028W以上、好ましくは0.11W以上である。また、真空容器内壁のプラズマが接触する部分に占めるアース面積の割合は、40%以上である。

【0083】

本発明は、上記プラズマ処理方法において、Si原子を供給する方法は、真空容器を構成する材料の一部にSiを含ませること、 $SiCl_4$ ガスを供給することである。また、上記プラズマ処理方法において、Fと気相の反応生成物をつくる元素を供給する手段は、フッ素以外のハロゲンと同時に N_2 、CO、 CO_2 、 H_2 、 SO_2 を供給することである

【0084】

本発明は、上記プラズマ処理方法において、フッ素以外のハロゲンガスのプラズマを発生させる期間の前にSF₆を含むプラズマを発生させる期間を設けた。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明の実施例を示すプラズマ処理装置の概略図。

【図2】本発明の高周波電力印加の効果を示すグラフ。

【図3】本発明の一実施例であるプラズマ処理装置を示す全体構成図。

【図4】バイアス電力とクリーニング速度の関係を示すグラフ。

【図5】本発明の他の実施例であるプラズマ処理装置を示す全体構成図。

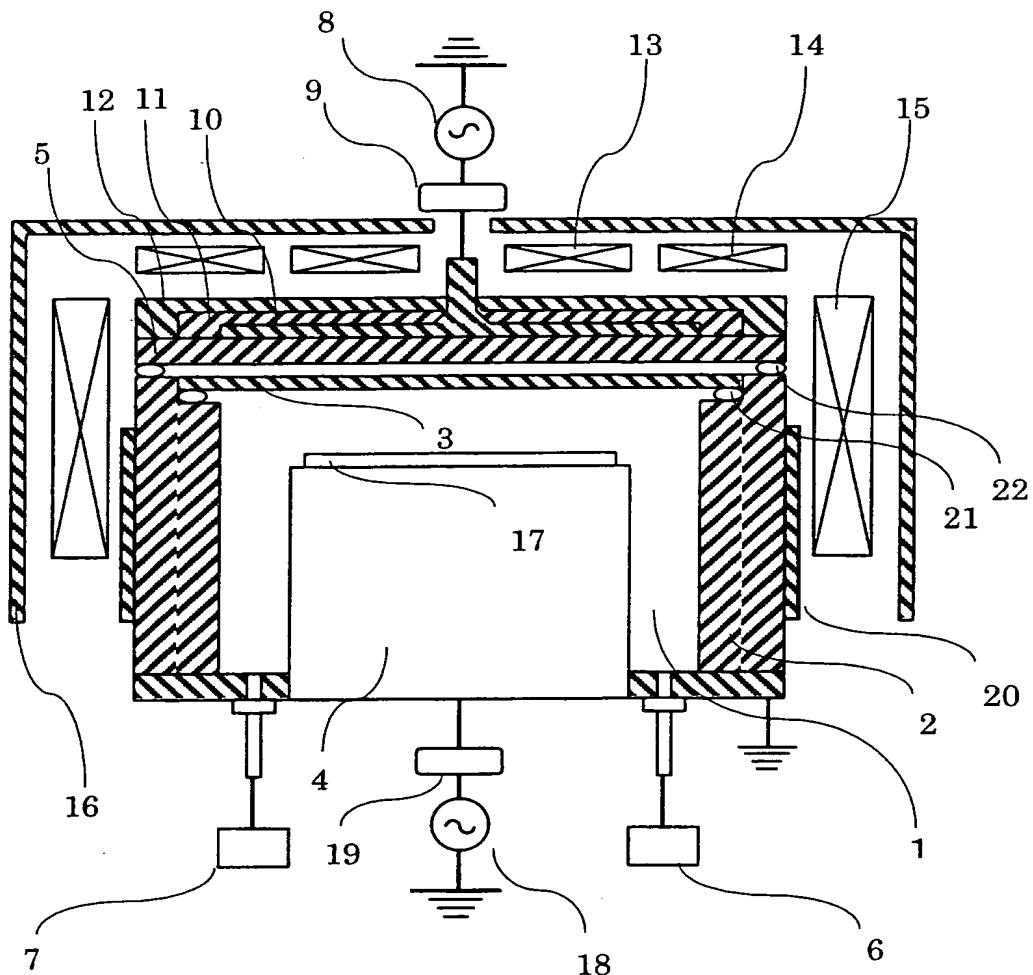
【図6】本発明のさらに他の実施例であるプラズマ処理装置を示す全体構成図。

【符号の説明】

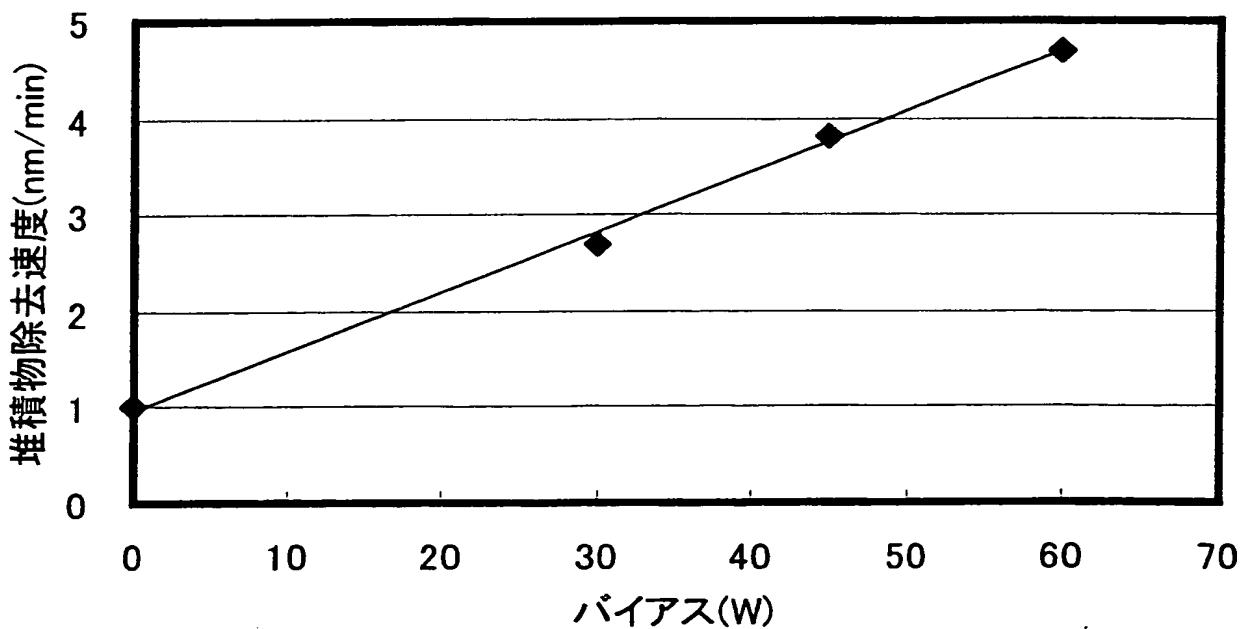
【0086】

1…処理室、2…処理室内壁、3…シャワープレート、4…基板搭載電極、5…石英板、6…真空計、7…排気系、8…高周波電源、9…マッチング回路、10…アンテナ、11…誘電体、12…アンテナカバー、13～15…コイル、16…ヨーク、17…被処理基板、18…高周波電源、19…マッチング回路、20…ヒータ、21～22…Oリング、101…UHF電源、102…整合器、103…導波路、104…電磁石、105…アンテナ、106…ウェハ、107…試料台、108…プラズマ、109…真空容器、110…導入窓、111…アース、112…バイアス電源、113…堆積物、114…石英内筒、201…SiC内筒、301…高周波電源、302…整合器、303…ループアンテナ、304…シールド、305…導入窓、306…ウェハ、307…試料台、308…バイアス電源、309…真空容器、310…プラズマ。

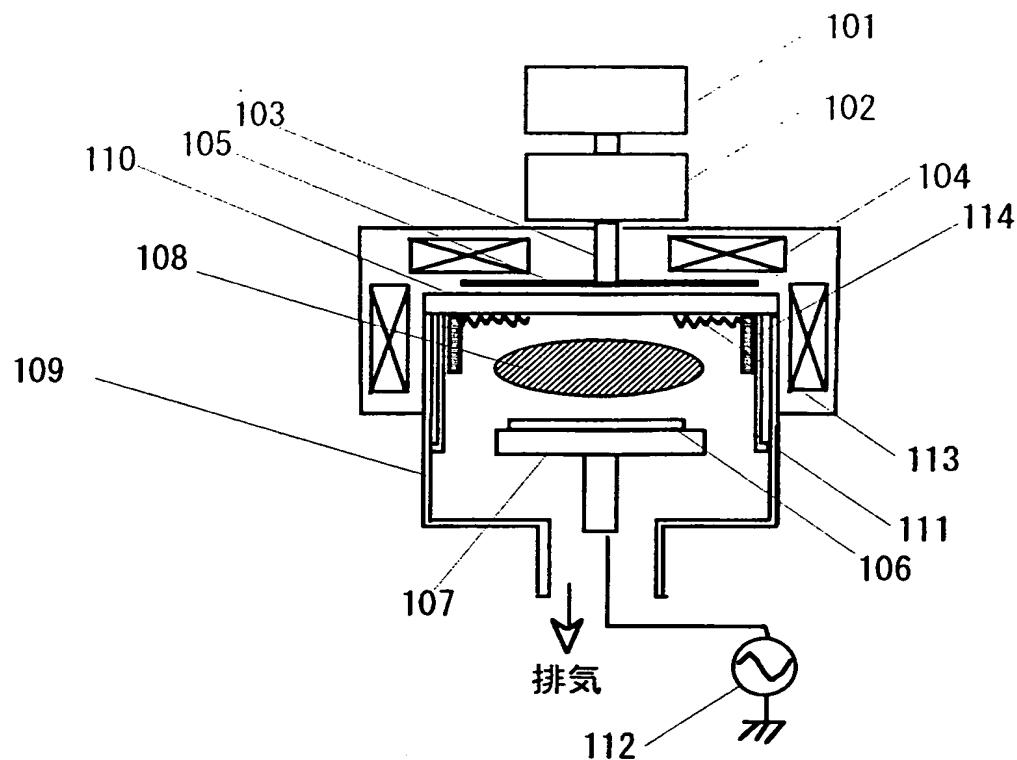
【書類名】 図面
【図 1】



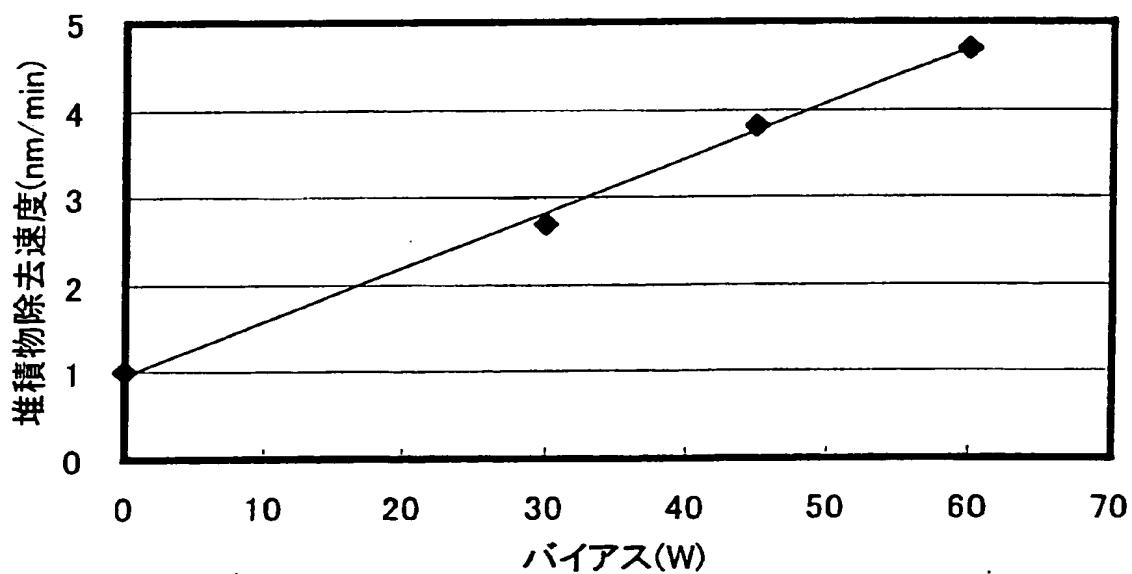
【図2】



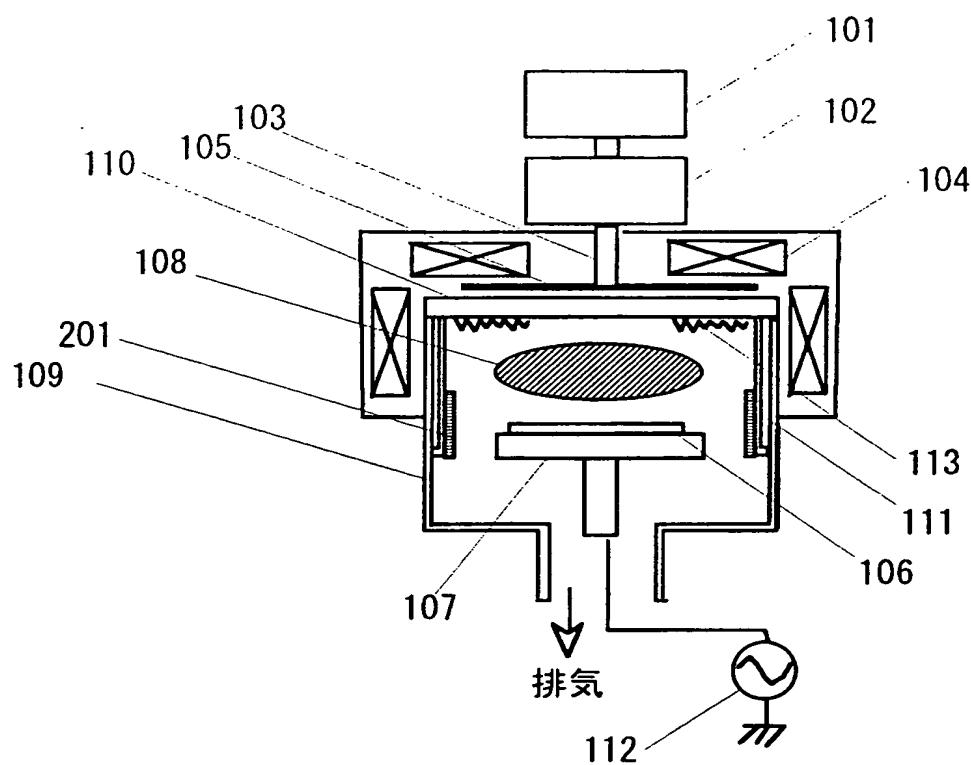
【図3】



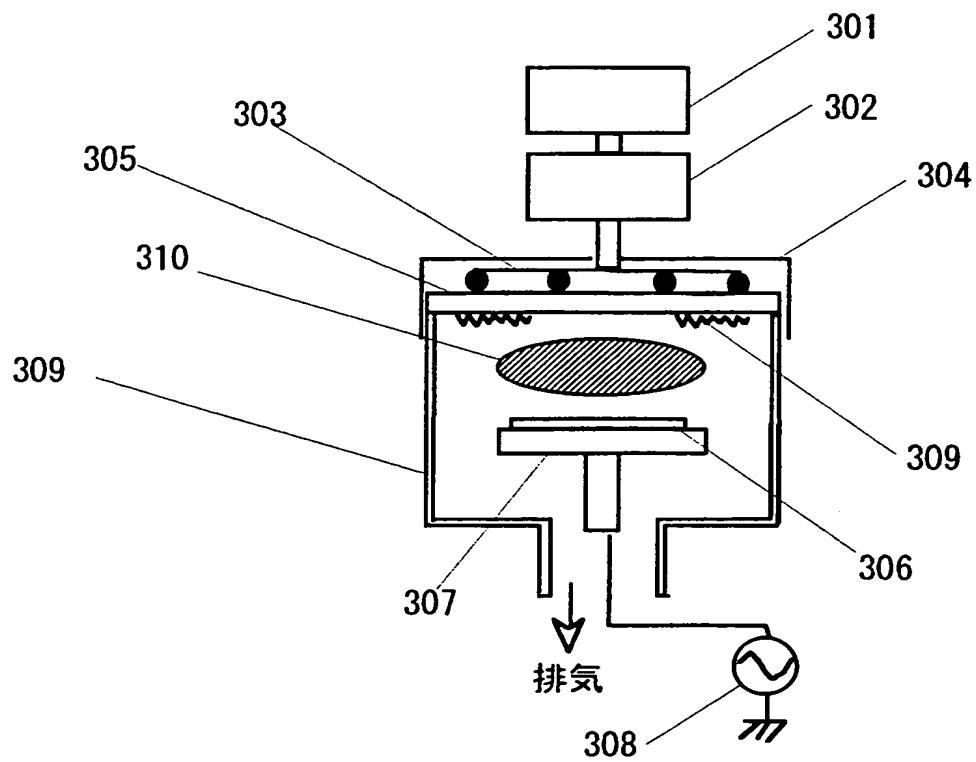
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 プラズマ処理装置において、処理室内部に付着したアルミニウム系反応生成物や処理室内部の部材からスパッタされたアルミニウムなどを除去する。

【解決手段】 処理室内部にプラズマを発生させるプラズマ発生手段3、8、10、13～15と、被処理材17に高周波電力を印加する高周波電力印加手段18と、真空排気装置7が接続され、内部を減圧可能な処理室1と、前記処理室内部へのガス供給装置（図示省略）とからなるプラズマ処理装置1の処理方法において、被処理材搭載電極4上に搭載したSiウェハ17に高周波電力を印加し、臭化水素ガスと塩素ガスを処理室1内に導入してプラズマを発生させて、処理室内部に付着したアルミニウム系堆積物を除去する。

【選択図】 図1

特願 2003-345974

出願人履歴情報

識別番号 [501387839]

1. 変更年月日 2001年10月 3日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区西新橋一丁目24番14号
氏名 株式会社日立ハイテクノロジーズ